

특2002-0077097

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
G02B 1/11(11) 공개번호 특2002-0077097  
(43) 공개일자 2002년10월11일

|            |   |
|------------|---|
| (21) 출원번호  | 10-2002-0016303   |
| (22) 출원일자  | 2002년 03월 26일   |
| (30) 우선권주장 | JP-P-2001-00093131 2001년 03월 28일 일본(JP)   |
| (71) 출원인   | 린텍 가부시카가이샤  |
| (72) 발명자   | 일본 도쿄도 미타바시구 혼조 23-23<br>쇼시사토루<br>일본국사이타마켄코시가야시후쿠로야마459-1-405<br>오노자와유타카<br>일본국사이타마켄카와고에시마토바2180-10<br>마루오카시게노부<br>일본국사이타마켄사이타마시키키조5-10-5 |
| (74) 대리인   | 신중훈, 임옥순  |

심사청구 : 없음

## (54) 광학용필름

## 요약

본 발명은, 반사방지성능 및 내찰상성에 뛰어나고, 또한 제조코스트가 낮은 광학용필름을 제공하는것을 목적으로하며, 그 해결수단으로서, 기재필름의 적어도 한쪽면에, (A)전리(電離)방사선에 의한 경화수지를 함유하는 두께2~20 $\mu$ m의 하드코트층, (B) 전리방사선에 의한 경화수지와 금속산화물을 함유하고, 굴절률이 1.70~1.95의 범위에 있는 두께30~120nm의 고굴절율층I, (C) 전리방사선에 의한 경화수지와 금속산화물을 함유하고, 굴절률이 1.60~1.70의 범위에 있는 두께5~70nm의 고굴절율층II, 및 (D) 산록산계 폴리머를 함유하고, 굴절률이 1.37~1.47의 범위에 있는 두께60~180nm의 저굴절율층을 순차로 적층해서 이루어지는것을 특징으로하는 광학용필름이다.

## 명세서

## 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

## 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 광학용 필름에 관하여, 더욱 상세하게는, 플라즈마디스플레이(PDP), 브라운관(CRT), 액정디스플레이(LCD)등의 화상표시소자의 표면의 광의 반사를 효과적으로 방지하고, 또한 내 찰상성에 뛰어난 데다가, 제조코스트가 낮은 광학용필름에 관한 것이다.

PDP, CRT, LCD등의 디스플레이에 있어서는, 화면에 외부로부터 광이 입사하고, 이광이 반사해서 표시화상을 보기 어렵게 하는일이 있고, 특히 최근, 플랫패널디스플레이의 대형화에 따라서, 상기 문제를 해결하는것이 점점 중요한 과제로 되어오고있다.

이와같은 문제를 해결하기 위해서, 이제까지 여러가지의 디스플레이에 대해서, 여러가지 반사방지처치나 방현(防眩)처치가 취해지고있다. 그 하나로서 반사방지필름을 각종의 디스플레이에 사용하는것이 행해지고있다.

이 반사방지필름은, 증착, 증착(蒸着)이나 스퍼터링등의 드라이프로세스법에 의해, 기재필름상에, 저굴절율의 물질(MgF<sub>2</sub>)을 박막화하는 방법이나, 굴절율이 높은물질(ITO(주석도프산화인듐), TiO<sub>2</sub> 등)과 굴절율이 낮은 물질(MgF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 등)을 교호로 적층하는 방법등으로 제작되어있다. 그러나, 이와같은 드라이프로세스법에 의해 제작된 반사방지필름은, 제조코스트가 높아지는것을 벗어날수없다고하는 문제가 있었다.

그래서, 최근, 웨트프로세스법, 즉 코팅에 의해 반사방지필름을 제작하는것이 시도되고있다. 그러나, 이 웨트프로세스법에 의해 제작된 반사방지필름에 있어서는, 상기의 드라이프로세스법에 의한 반사방지필름에 대해서, 표면의 내찰상성이 떨어진다고하는 문제가 발생한다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은, 이와같은 사정하에서, PDP, CRT, LCD등의 화상표시소자의 표면의 광의 반사를 효과적으로 방지

하고, 또한 내 찰상성에 뛰어나고, 또한 제조코스트가 낮은 광학용필름을 제공하는것을 목적으로해서 이루어진것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명자들은, 반사방지성능 및 내찰상성에 뛰어나고, 또한 저렴한 반사방지필름에 대해서 예의연구를 거듭한 결과, 기재필름상에, 웨트프로세스에 의해, 특성의 성장(性狀)과 두께를 가진 하드코트층, 고굴절율층Ⅰ, 고굴절율층Ⅱ 및 저굴절율층을 순차로 적층하고, 또 경우에 따라서, 방오염코트층을 형성한 반사방지필름이, 광학용필름으로서, 상기 목적에 적합할수있는것을 발견하고, 이 지견에 의거해서 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은,

(1) 기재필름의 적어도 한쪽면에, (A) 전리(電離)방사선에 의한 경화수지를 함유하는 두께2~20 $\mu$ m의 하드코트층, (B) 전리방사선에 의한 경화수지와 금속산화물을 함유하고, 굴절율이1.70~1.95의 범위에 있는 두께30~120nm의 고굴절율층Ⅰ, (C) 전리방사선에 의한 경화수지와 금속산화물을 함유하고, 굴절율이1.60~1.70의 범위에 있는 두께5~70nm의 고굴절율층Ⅱ 및 (D) 실록산계폴리머를 함유하고, 굴절율이 1.37~1.47의 범위에 있는 두께60~180nm의 저굴절율층을 순차로 적층한것을 특징으로하는 광학용필름.

(2) (A)층의 하드코트층이 엔티글레어(anti-glare)성하드코트층인 제 1항 기재의 광학용필름.

(3) (B)층에 고굴절율층Ⅰ에 있어서의 금속산화물이 산화티탄 및/또는 주석도프산화인듐인 제 1항 또는 제 2항 기재의 광학용필름.

(4) (C)층의 고굴절율층Ⅱ에 있어서의 금속산화물이 안티몬산화주석인 제 1항, 제 2항 또는 제 3항 기재의 광학용필름.

(5) (D)층의 저굴절율층이 대전방지성능을 가진 제 1항 내지 제 4항의 어느 한 항에 기재한 광학용필름, 및

(6) 또, (D)층 상에, (E)방오염코트층을 형성해서 이루어지는 제 1항 내지 제 5항의 어느 한 항에 기재한 광학용필름, 을 제공하는것이다.

#### 발명의 실시형태

본 발명의 광학용필름은, 웨트프로세스법에 의해, 기재필름의 적어도 한쪽면에 (A)하드코트층, (B)고굴절율층Ⅰ, (C)고굴절율층Ⅱ 및 (D)저굴절율층을 순차로 적층되고, 또 소망에 따라서, 상기 (D)층상에 (E)방오염코트층이 형성된 구조를 가진 반사방지필름이다.

본 발명의 광학용필름에 있어서의 기재필름에 대해서는 특별히 제한은 없고, 종래 광학용반사방지필름의 기재로서 공지의 플라스틱필름 중에서 적당히 선택해서 사용할수있다. 이와같은 플라스틱필름으로서, 예를들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트등의 폴리에스테르필름, 폴리에틸렌필름, 폴리프로필렌필름, 셀로판, 디아세틸셀룰로우스필름, 트리아세틸셀룰로우스필름, 아세틸셀룰로우스부틸레이트필름, 폴리염화비닐필름, 폴리염화비닐리덴필름, 폴리비닐알콜필름, 에틸렌아세트산비닐공중합체필름, 폴리스티렌필름, 폴리카보네이트필름, 폴리메틸펜텐필름, 폴리술폰필름, 폴리에테르에테르케톤필름, 폴리에테르술폰필름, 폴리에테르이미드필름, 폴리이미드필름, 불소수지필름, 폴리아미드필름, 아크릴수지필름등을 들수있다.

이들의 기재필름은, 투명, 반투명의 어느것이라도 되고, 또, 착색되어있어도되고, 무착색의 것이라도 되고, 용도에 따라서 적당히 선택하면된다. 예를들면 액정표시체의 보호층으로서 사용하는 경우에는, 무색투명의 필름이 적당하다.

이들의 기재필름의 두께는 특별히 제한은 없고, 상황에 따라서 적당히 선정되나, 통상15~250 $\mu$ m, 바람직하기는 30~200 $\mu$ m의 범위이다. 또, 이 기재필름은, 그 표면에 형성되는 층과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 소망에 따라 편면 또는 양면에, 산화법이나 요철화법등에 의해 표면처리를 실시할수있다. 상기 산화법으로서, 예를들면 코로나방전처리, 크롬산처리(습식), 화염처리, 열풍처리, 오존, 자외선조사처리등을 들수있고, 또, 요철화법으로서, 예를들면 샌드블라스트법, 용제처리법등을 들수있다. 이들 표면처리법은 기재필름의 종류에 따라서 적당히 선택되나, 일반적으로는 코로나방전처리가 효과 및 조작성등의 면에서, 바람직하게 사용된다. 또, 편면 또는 양면에 폴리머처리를 실시한것도 사용할수있다.

본 발명의 광학용필름에 있어서는, 상기 기재필름의 적어도 한쪽면에, 먼저, (A)층인 전리방사선에 의한 경화수지를 함유한 하드코트층이 형성된다. 이 하드코트층은 엔티글레어성을 가지는 것이 바람직하고, 따라서, 상기 하드코트층에는, 상기 전리방사선에 의한 경화수지와 함께, 엔티글레어성을 부여하는 각종 충전제를 함유시킬수있다.

이와같은 하드코트층은, 예를들면 전리방사선경화성화합물과, 소망에 따라서, 엔티글레어성을 부여하는 충전제나 광중합개시제등을 함유하는 하드코트층형성용 도공액을, 기재 필름상에 코팅해서 도막을 형성시키고, 전리방사선을 조사해서, 상기 도막을 경화 시킴으로써, 형성할수있다.

상기의 전리방사선경화성화합물로서, 예를들면 광중합성 프리폴리머 및/또는 광중합성 모노머를 들수있다. 상기 광중합성 프리폴리머에는, 라디칼중합형과 양이온중합형이 있고, 라디칼중합형의 광중합성 프리폴리머로서는, 예를들면 폴리에스테르아크릴레이트계, 에폭시아크릴레이트계, 우레탄아크릴레이트계, 폴리올아크릴레이트계등을 들수있다. 여기서, 폴리에스테르아크릴레이트계 프리폴리머로서는, 예를들면 다가카복시산과 다가알콜의 축합(縮合)에 의해서 얻어지는 양말단에 수산기를 가진 폴리에스테르올리고머의 수산기를 (메타)아크릴산으로 에스테르화함으로써, 혹은, 다가카복시산에 알킬렌옥시드를 부가해서 얻어지는 올리고머의 말단의 수산기를 (메타)아크릴산으로 에스테르화함으로써 얻을수있다. 에폭시아크릴레이트계프리폴리머는, 예를들면, 비교적저분자량의 비스페놀형에폭시수지나 노보락형에폭시수지의 옥시란고리에, (메타)아크릴산을 반응하여 에스테르화함으로써 얻을수있다. 우레탄아크릴레이트계프리

폴리머는, 예를들면, 폴리에테르폴리올이나 폴리에스테르폴리올과 폴리머소시아네이트의 반응에 의해 얻어지는 폴리우레탄올리고머를 (메타)아크릴산으로 에스테르화함으로써 얻을수있다. 또, 폴리올아크릴레이트계폴리머는, 폴리에테르폴리올의 수산기를 (메타)아크릴산에 의해 에스테르화함으로써 얻을수있다. 이들의 광중합성프리폴리머는 1종 사용해도 되고, 2종이상을 조합해서 사용해도된다.

한편, 양이온중합형의 광중합성프리폴리머로서는, 에폭시계수지가 통상사용된다. 이 에폭시계수지로서는, 예를들면 비스페놀수지나 노보락수지등의 다가페놀류에 에피클로로하이드린등으로 에폭시화한 화합물, 적색형상올레핀화합물이나 고리형상올레핀화합물을 과산화물등으로 산화해서 얻어진 화합물들을 들수있다.

또, 광중합성 모노머로서는, 예를들면 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리메틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜아디페이트디(메타)아크릴레이트, 하이드록시피발산네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메타)아크릴레이트, 카프로락톤변성디시클로펜타닐디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드변성안산디(메타)아크릴레이트, 알릴시클로헥사디(메타)아크릴레이트, 사소시아누레이트디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 프로피온산변성디펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드변성트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시메틸)아소시아누레이트, 프로피온산변성디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 카프로락톤변성디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트등의다관능 아크릴레이트를 들수있다. 이들의 광중합성모노머는 1종 사용해도 되고, 2종이상을 조합해서 사용해도되고, 또, 상기 광중합성프리폴리머와 반응해도된다.

한편, 소망에 따라 사용되는 광중합개시제로서는, 라디칼중합형의 광중합성 프리폴리머나 광중합성 모노머에 대해서는, 예를들면 벤조인, 벤조인 메틸에테르, 벤조인 에틸에테르, 벤조인 이소프로필에테르, 벤조인-n-부틸에테르, 벤조인아소부틸에테르, 아세토페논, 디메틸아미노아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실-페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온, 4-(2-히드록시메톡시)페닐-2(히드록시-2-프로필)케톤, 벤조페논, P-페닐벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 디클로벤조페논, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-티-살리-부틸안트라퀴논, 2-아미노안트라퀴논, 2-메틸티옥산톤, 2-에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 벤질디메틸케탈, 아세토페논디메틸케탈, P-디메틸아민안식향산에스테르등을 들수있다. 또, 양이온 중합형의 광중합성 프리폴리머에 대한 광중합개시제로서는, 예를들면 방향족 술포늄이온, 방향족옥소술포늄이온, 방향족 요오드늄이온등의 오늄과, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오린티모네이트, 헥사플루오르아르세나트 등의 음이온으로 이루어진 화합물을 들수있다. 이들은 1종을 사용해도되고, 2종이상을 조합해서 사용해도 되고, 또, 그 배합량은, 상기 광중합성 프리폴리머 및/또는 광중합성모노머100중량부에 대해서, 통상0.2~10중량부의 범위에서 선택된다.

한편, 소망에 따라 사용되는 안티글레이어성을 부여하는 충전제로서는, 종래 안티글레이어성을 부여하기 위한 충전제로서 알려져있는것 중에서 임의의 것을 적당히 선택해서 사용할수있다. 이와같은 충전제로서는, 예를들면 평균입자직경1.5~7 $\mu\text{m}$ 정도의 실리카입자, 콜로이드형상실리카입자의 아민화합물에 의한 응집물로서, 평균입자직경이 0.5~10 $\mu\text{m}$ 정도의 것, 혹은 평균입자직경0.5~5 $\mu\text{m}$ 정도의 실리카입자와 평균입자직경이 1~60 $\mu\text{m}$ 정도의 금속산화물 미립자와의 혼합물등을 들수있다. 이들의 충전제의 하드코트층에 있어서의 함유량은, 얻어지는 광학용필름의 방현성이나 내 할상성 등을 고려해서, 적당히 선정하는것이 좋다.

본 발명에 있어서 사용되는 하드코트층 형성용 도공액은, 필요에 따라서, 적당한 용제속에, 상기의 전리방사성경화성화합물 및 소망에 따라 사용되는 상기의 충전제나 광중합개시제, 또한 각종 첨가제, 예를들면 산화방지제, 자외선흡수제, 광안정제, 레벨링제, 소포제등을, 각각 소정의 비율로 가해서, 용해 또는 분산시킴으로써, 조제할수있다.

이때 사용되는 용제로서는, 예를들면 헥산, 헵탄, 시클로헥산등의 지방족탄화수소, 톨루엔, 크실렌등의 방향족탄화수소, 염화메틸렌, 염화에틸렌등의 할로겐화탄화수소, 메타놀, 에타놀, 프로판올, 부타놀등의 알콜, 아세톤, 메틸에틸케톤, 2-펜타논, 이소프로판올의 케톤, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르, 에틸셀로소르브등의 셀로소르브계용제 등을 들수있다.

이와같이해서 조제된 도공액의 농도, 점도로서는, 코팅 가능한 농도, 점도이면 되고, 특별히 제한되지않고, 상황에 따라서 적당히 선정할수있다.

다음에, 기재필름의 한쪽면에, 상기 도공액을, 종래공지의 방법, 예를들면 바코트법, 나이프코트법, 롤코트법, 블레이드코트법, 디이코트법, 그라비아코트법등을 사용해서, 코팅하여 도막을 형성시키고, 건조후, 이에 전리방사선을 조사해서 상기 도막을 경화시킴으로써, 하드코트층이 형성된다.

전리방사선으로서, 예를들면 자외선이나 전자선등을 들수있다. 상기 자외선은, 고압수은램프, 퓨우존 H램프, 크세논램프등으로 얻어진다. 한편 전자선은, 전자선가속기등에 의해서 얻어진다. 이 전리방사선중에서는, 특히 자외선이 적당하다. 또한, 전자선을 사용하는 경우는, 중합개시제를 첨가하는 일없이, 경화막을 얻을수있다.

이와같이해서 형성된 하드코트층의 두께는 2~20 $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 이두께 2 $\mu\text{m}$ 미만으로는 얻어지는 광학용 필름의 내할상성이 충분히 발휘되지않을 우려가 있고, 또 20 $\mu\text{m}$ 를 초과하면 하드코트층에 크랙이 발생하는 수가 있다. 이 하드코트층의 바람직한 두께는 3~15 $\mu\text{m}$ 의 범위이고, 특히 5~10 $\mu\text{m}$ 의 범위가 적당하다.

본 발명의 광학용필름에 있어서는, 이 (A)층의 하드코트층의 굴절율은 통상 1.47~1.60, 바람직하기는 1.49~1.55의 범위이다.

본 발명의 광학용필름에 있어서는, 상기 하드코트층상에, (B)층인 고굴절율층 I 및 (C)층인 고굴절율층 II 가 순차로 형성된다.

상기 (B)층의 고굴절율층 I 은, 전리방사선에 의한 경화수지와 금속산화물을 함유하고, 굴절율이 1.70~

1.95의 범위에 있고, 또한 두께가 30~120nm의 범위이다. 상기 굴절율이 1.70미만으로는 반사방지성능에 뛰어난 광학용필름을 얻기 어렵고, 본 발명의 목적을 달성할수 없다. 또, 굴절율이 1.95를 초과하는 층은 형성하는것이 곤란하다. 바람직한 굴절율은 1.70~1.75의 범위이다.

상기 금속산화물로서는, 막두께가 30~120nm로서 굴절율이 1.70~1.95의 범위에 있는층을 얻을수있는 것이면되고, 특별히 제한되지않고, 예를들면 산화티탄, 주석도프산화인듐, 산화탄탈등을 들수있다. 이들 중에서, 산화티탄 및 주석도프산화인듐이 바람직하다. 이들 금속산화물은 1층을 단독으로 사용해도되고, 2층이상을 조합해서 사용해도된다.

고굴절율 I에 있어서의 상기 금속산화물의 함유량으로서는 특별히 제한은 없고, 상기 고굴절율 I의 소망의 막두께 및 굴절율 등에 따라서, 적당히 선정되나, 통상 경화수지 100중량부에 대하여, 200~600중량부 정도이다.

이 고굴절율층 I은, 이하와 같이해서 형성할수있다. 먼저, 필요에 따라서, 적당한 용제속에, 전기방사 선경화성화합물, 상기 금속산화물 및 소망에 따라 사용되는 광중합개시제나 각종 첨가제, 예를들면 산화방지제, 자외선흡수제, 광안정제, 레벌링제, 소포제등을 각각 소정의 비율로 가하고, 용해 또는 분산시켜서 도공액을 조제한다. 다음에, 이 도공액을, (A)층의 하드코트층 상에 코팅해서 도막을 형성시키고, 전리방사선을 조사해서, 상기 도막을 경화시킴으로써, (B)층의 고굴절율층 I을 형성할수있다.

여기서, 전리방사선 경화성화합물, 광중합개시제, 도공액의 조제에 사용되는 용제, 도공액의 코팅방법 및 전리방사선등을, 상술한 (A)층인 하드코트층에 대한 설명에서 표시한대로이다.

다음에, 이 고굴절율층 I 상에 형성되는 (C)층의 고굴절율층 II는, 전리방사선에 의한 경화수지와 금속산화물을 함유하고, 굴절율이 1.60~1.70의 범위에 있고, 또한 두께가 5~70nm의 범위이다. 이 (C)층은, 굴절율이 높고, 또한 그 위에 형성되는 (D)층의 실록산계폴리머를 함유하는 저굴절율층과의 밀착성에 뛰어나는것이 중요하다. 이와같은 점에서, 상기 금속산화물로서는, 상기 조건을 만족시키는것이면 되고, 특별히 제한은 없으나, 예를들면 안티로도프 산화주석(ATO), 산화주석등을 바람직하게 들수있다. 이들의 금속산화물은, 1층을 단독으로 사용해도되고, 2층이상을 조합해서 사용해도된다.

이 금속산화물층 II, 굴절율이 1.60미만으로는 반사방지성능에 뛰어난 광학용필름을 얻기 어렵고, 본 발명의 목적을 달성할수 없다. 또, 그 위에 형성되는 (D)층과의 밀착성에 뛰어나고, 또한 굴절율이 1.70를 초과하는 층은 얻기 어렵다.

결국, 본 발명의 광학용필름에 있어서는, (A)층의 하드코트층상에 고굴절율층 I 및 II를 적층함으로써, 이 층 I과 층 II가 일체화해서 고굴절율층으로서 가능한 동시에, (D)층의 실록산계폴리머를 함유하는 저굴절율층과의 밀착성에 뛰어난 층을 형성할수있다.

고굴절율층 II에 있어서의 상기 금속산화물의 함유량으로서는 특별히 제한은 없고, 상기 고굴절율층 II의 소망의 막두께 및 굴절율 등에 따라서 적당히 선정되나, 통상 경화수지 100중량부에 대해서, 200~600중량부 정도이다.

이 고굴절율층 II는, 이하와 같이해서 형성할수있다. 먼저, 필요에 따라서, 적당한 용제 중에, 전리방사 선경화성화합물, 상기 금속산화물 및 소망에 따라서, 사용되는 광중합개시제나 각종 첨가제, 예를들면 산화방지제, 자외선흡수제, 광안정제, 레벌링제, 소포제등을 각각 소정의 비율로 가하고, 용해 또는 분산시켜서 도공액을 조제한다. 다음에, 이 도공액을 (b)층의 고굴절율층 I 상에 코팅해서 도막을 형성시키고, 전리방사선을 조사해서 상기 도막을 경화시킴으로써, (C)층의 고굴절율층 II를 형성할수있다.

여기서, 전리방사선 경화성화합물, 광중합개시제, 도공액의 조제에 사용되는 용제, 도공액의 코팅방법 및 전리방사선등을, 상술한 (A)층인 하드코트층에 대한 설명에서 표시한대로이다.

본 발명에 있어서는, 상기 (A)층의 하드코트층, (B)층의 고굴절율층 I 및 (C)층의 고굴절율층 II의 형성은, 이하에 표시하는 방법으로 행하는것이 유리하다.

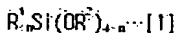
먼저, 기재필름의 한쪽면에 하드코트층 형성을 도공액을 코팅해서 도막을 형성시키고, 전리방사선을 조사해서 하프큐어상태를 경화시킨다. 이때, 자외선을 조사하는 경우에는, 광량은, 통상 50~150mJ/cm<sup>2</sup> 정도이다. 이어서, 이와같이해서 형성된 하프큐어상태의 경화층상에 (B)층 형성을 도공액을 코팅해서 도막을 형성시키고, 상기과 마찬가지로 전리방사선을 조사해서 하프큐어상태로 경화시킨다. 다음에, 이 하프큐어상태의 경화층상에, (C)층 형성을 도공액을 코팅해서 도막을 형성시키고, 전리방사선을 충분히 조사하고, 상기 (A) 및 (B)층과 함께 완전히 경화시킨다. 이때, 자외선을 조사하는 경우, 광량은, 통상 400~1000mJ/cm<sup>2</sup> 정도이다.

이와같이해서, 기재필름상에, (A)층과 (B)층간, 및 (B)층과 (C)층간의 밀착성에 뛰어난 (A)층의 하드코트층, (B)층의 고굴절율 I 및 (C)층의 고굴절율 II가 순차로 형성된다.

본 발명의 광학용필름에 있어서는, 이와같이해서 형성된 (C)층의 고굴절율층 II 상에, (D)층인 저굴절율층 I이 형성된다. 이 저굴절율층은, 실록산계폴리머를 함유하는 것으로써, 굴절율이 1.37~1.47의 범위에 있고, 또한 두께가 60~180nm의 범위이다. 상기 굴절율이나 두께가 상기 범위를 이탈하면 반사방지성능 및 내찰상성에 뛰어난 광학용필름을 얻기 어렵다.

이 실록산계폴리머를 함유하는 층으로서, 예를들면 무기 실리카계호합물(폴리규산도함유한다). 폴리 오르가노 실록산계화합물, 혹은 이들의 혼합계를 함유하는 층을 들수있다. 이층을 형성하는 무기실리카계호합물이나 폴리 오르가노 실록산계화합물은 종래 공지의 방법에 의해서 제조할수있다.

예를들면, 일반식 [1]



[식중의 R<sup>1</sup>은 비가수분해성기로서, 알킬기, 치환알킬기(치환기: 할로겐원자, 수산기, 티올기, 에폭시기,

(메타)아크릴로일옥시기등), 알켄일기, 아릴기 또는 마릴킬기, R'는 저급알킬기이고, n은 0 또는 1~3의 정수이다. R 및 OR'가 각각 복수인 경우, 복수의 R'는 동일해도 달라져있어도 되고, 또 복수의 OR'는 동일해도 달라져있어도 된다.]

로 표시되는 알콕시실란화합물을, 염산이나 황산등의 무기산, 옥살산이나 마세트산등의 유기산을 사용해서 부분 또는 완전가수분해하여, 중축합(重縮合)시키는 방법이 바람직하게 사용된다.

이 경우, n이 0의 화합물, 즉 테트라알콕시실란을 완전가수분해하면 무기실리카계의 화합물을 얻을수있고, 부분가수분해하면, 폴리오르가노실록산계 화합물 또는 무기 실리카계화합물과 폴리오르가노실록산계 화합물과의 혼합물을 얻을수있다. 한편, n이 1~3의 화합물에서는, 비가수분해성기를 가지므로, 부분 또는 완전가수분해에 의해, 폴리오르가노실록산계 화합물을 얻을수있다. 이때, 가수분해를 균일하게 행하기 위해, 적당한 유기용매를 사용해도된다.

상기 일반식[1]로 표시되는 알콕시실란화합물의 예로서는, 테트라메톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란, 테트라이소부톡시실란, 테트라-sec-부톡시실란, 테트라-tert-부톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 메틸트리이소프로폭시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, γ-글라시톡시프로필트리메톡시실란, γ-아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 디비닐디메톡시실란, 디비닐디에톡시실란, 트리비닐메톡시실란, 트리비닐에톡시실란등을 들수있다. 이들은 단독으로 사용해도되고, 2종이상을 조합해서 사용해도된다.

또, 이때, 필요하면, 알루미늄화합물, 예를들면 염화알루미늄이나 트리알콕시알루미늄등을 적당량첨가할수있다.

또, 별도의 방법으로서, 원료의 규소화합물에, 메타규산나트륨, 오르토규산나트륨 또는 물유리(규산나트륨 혼합물)를 사용하고, 염산, 황산, 질산등의 산 또는 염화마그네슘, 황산칼슘등의 금속화합물을 작용시켜, 가수분해처리하는 방법을 사용할수있다. 이 가수분해처리에 의해, 유리(玻璃)의 규산이 생성하나, 이것은 중합하기 쉽고, 원료의 종류에 따라서 다르나, 쇠사슬형상, 고리형상, 그물코형상의 것의 혼합물이다. 물유리로부터 얻어진 폴리규산은, 일반식[2]

#### 화학식 1



(식중의 m은 중합도를 표시하고, R은 수소원자, 규소 또는 마그네슘이나 알루미늄등의 금속이다.)로 표시되는 쇠사슬형상구조의 것이 주체가된다.

이와같이해서, 완전한 무기실리카계화합물을 얻을수있다. 또한, 무기 실리카계화합물로서, 실리카겔(SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O)도 사용할수있다.

이 (D)층의 저굴절층은, 상기의 실록산계폴리머 또는 전구체(前驅體)를 함유하는 도공액을, 종래공지의 방법, 예를들면 바코트법, 나이프코트법, 롤코트법, 블레이드코트법, 다이코트법, 그라비아코트법등을 사용해서, (C)층의 고굴절층II상에 코팅하여, 도막을 형성시키고, 가열처리함으로써, 형성할수있다.

이와같이해서 형성된 실록산계폴리머를 함유한 저굴절층에 있어서, 상기 실록산계폴리머가, 실란올기나 그 밖에 친수성기를 가진 경우에는, 대전방지성능이 부여되어 얻어지는 광학용필름에 먼지등이 부착하기 어려워져 바람직하다.

본 발명의 광학용 필름에 있어서는, 소망에 따라, 상기 (D)층의 저굴절층중상에, 방오염코트층을 형성할수있다. 이 방오염코트층은, 일반적으로 불소계수지를 함유하는 도공액을, 종래 공지의 방법, 예를들면 바코트법, 나이프코트법, 롤코트법, 블레이드코트법, 다이코트법, 그라비아코트법등을 사용해서, (D)층의 저굴절층 중상에 코팅하여, 도막을 형성시키고, 건조처리 함으로써, 형성할수있다.

이 방오염코트층의 두께는, 통상 1~10nm, 바람직하기는 3~8nm의 범위이다. 상기 방오염코트층을 형성함으로써, 얻어지는 광학필름은, 표면의 미끄러짐성이 좋아지는 동시에, 쉽게 더러워지지않는다.

본 발명의 광학용필름에 있어서는 기재필름의 하드코트층이란 반대측면에, 액정표시체등의 피착체에 붙이기 위한 점착제층을 형성할수있다. 이 점착제층을 구성하는 점착제로서는, 광학용도용의 것, 예를들면 아크릴계점착제, 우레탄계점착제, 실리콘계점착제가 바람직하게 사용된다. 이 점착제층의 두께는, 통상 5~100μm, 바람직하게는 10~60μm의 범위이다.

또, 이 점착제층위에, 박리필름을 형성할수있다. 이 박리필름으로서, 예를들면 글라시지, 코트지, 라미네이트지등의 종이 및 각종 플라스틱필름에, 실리콘수지등의 박리제를 도포한것등을 들수있다. 이 박리필름의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없으나, 통상 20~150μm정도이다.

다음에, 본 발명을 실시예에 의해, 더욱 상세히 설명하나, 본 발명은, 이들예에 의해서 한정되는 것은 아니다.

또한, 각 예에서 얻어진 광학용필름의 물성은, 이하에 표시하는 방법에 따라서 측정했다.

#### (1) 보팅반사율

분광광도계[(주식회사) 시마즈메이샤쿠쇼제품「UV-3101 PC」]에 의해 측정하며, 가장 반사율이 낮은 파장에 있어서의 반사율을 보팅반사율로 했다.

#### (2) 내찰상성

스틸롤#000을 사용하여, 하중 $9.8 \times 10^{-4}$  N/mm로 5왕복 문지른후에 육안관찰하며, 하기의 판정기준으로 평가했다.

○: 상처가 생기지 않는다.

×: 상처가 생긴다.

#### 실시예 1

(1) 두께188 $\mu$ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)필름[토요보세키 가부시키가이샤제품, 상품명「A4100」]의 쉬운(易)접착코트면에, 자외선경화형아크릴계 하드코트제[JSR(주)제품, 상품명「데슬라이트KZ7224」, 고형분농도46중량%], 완전경화후의 두께가 5.8 $\mu$ m가 되도록 마이아바 NO.12로 도포하고, 80℃에서 1분간 건조한후, 이에 자외선을 광량80mJ/cm<sup>2</sup>로 조사해서, 하프큐어상태로 경화시키고, 하드코트층을 형성했다.

(2) TiO<sub>2</sub> 함유 아크릴계하드코트제「JSR(주)제품, 상품명「데슬라이트Z7252D」, 고형분농도45중량%, TiO<sub>2</sub> 아크릴수지=75: 25(중량비))를, 고형분농도가 3중량%가 되도록, 메틸이소부틸케톤과 이소프로필알콜과의 중량비1:1의 혼합용매로 희석해서, 코트제를 조제했다. 이어서, 아코트제를, 마이아바 NO.4로, 상기 (1)의 공정으로 형성된 하프큐어상태의 경화층상에, 완전 경화후의 두께가 90nm가 되도록 도포하고, 80℃에서 1분간 건조한후, 이에 자외선을 광량80mJ/cm<sup>2</sup>로 조사해서, 하프큐어상태로 경화시키고, 고굴절층I를 형성했다.

(3) 안티모도프산화주석의 분산액[미시하리테크노(주)제품, 상품명「SN-100P」소부타놀분산제], 고형분농도30중량%100중량부에 대하여, 자외선경화형아크릴계수지「세이카빔EXF-01L(NS)」[다이닛켄세이카고교(주)제품, 상품명「6.6중량부」를 첨가하고, 또 전체의 고형분농도가 1중량%가 되도록, 메틸이소부틸케톤과 이소프로필알콜과의 중량비1:1의 혼합용매로 희석하고, 코트제를 조제했다. 이어서, 아코트제를, 마이아바 NO.4로, 상기 (2)의 공정으로 형성된 하프큐어상태의 고굴절층I상에, 완전 경화후의 두께가 40nm가 되도록 도포하고, 80℃에서 1분간 건조한후, 이에 자외선을 광량70mJ/cm<sup>2</sup>로 조사해서, 하프큐어상태로 경화시키고, 고굴절층II를 형성했다.

이와같이해서, PET필름상에, 굴절율1.51의 하드코트층, 굴절율1.72의 고굴절층II를 순차로 형성시켰다.

(4) 불소함유실록산계코팅제[심에프카가쿠 고오교(주)제품, 상품명「X-12-2138H」, 고형분농도3중량%], 상기 (3)의 공정에서 형성된 고굴절층II상에, 마이아바 NO.4로 가열처리후의 두께가 140nm가 되도록 도포하고, 150℃에서 2분간 가열처리해서, 굴절율1.40의 저굴절층을 형성했다.

이와같이해서 제작된 광학용필름의 물성을 제 1표에 표시한다.

또한, 각 코트층의 두께는, 오프카덴시(주) 제품「MCPD-2000」에 의해 측정하고, 굴절율은 (주)이타고제 품압베굴절계에 의해 측정했다.(이하동일)

#### 실시예 2

실시예 1(2)의 공정에 있어서, 코트제의 조제를 이하와같이 바꾼 이외는, 실시예 1과 마찬가지로, 조작을 행하여, 광학용필름을 제작했다. 이 광학용필름의 물성을 제 1표에 표시한다. 고굴절층I의 막두께:100nm, 굴절율:1.71

#### <코트제의 조제>

「세이카빔 EXF-01L(NS)」전출(前出)100중량부에 대해서, IT0분산제[다이닛켄잉크카가쿠 고오교(주)제품, 고형분농도15중량%]2000중량부를 가하고, 또 이소부틸알콜용매로, 고형분농도가 3중량%가 되도록 희석해서 코트제를 조제했다.

#### 실시예 3

실시예 1(4)의 공정에 있어서, 코팅제를 실록산계 대전방지제「콜코트P」[콜코트(주)제품, 상품명, 고형분농도 2중량%]로 바꾸고, 마이아바NO.6으로 제작한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로해서 광학용필름을 제작했다. 이 광학용필름의 물성을 제 1표에 표시한다. 또한, 이 광학용 필름의 표면저항치는  $3 \times 10^9 \Omega$ /㎡였다.

저굴절층의 막두께:130nm, 굴절율:1.45

#### 실시예 4

실시예 1(4)의 공정에서 형성된 저굴절층상에, 또 불소계수지「오프프DSX」[다이킵고오교(주)제품, 상품명, 고형분농도 20중량%]를 전용 희석제「덴담솔벤트」[다이킵고오교(주)제품, 상품명]으로 농도0.12중량%에 희석해서 조제한 방오염코팅제를, 마이아바 NO.4로 건조두께가 5nm가 되도록 도포하고, 건조처리해서 방오염코트층을 형성한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로해서 광학용필름을 제작했다. 이 광학용필름의 물성을 제 1표에 표시한다.

**비교예 1**

실시예 1에 있어서, (2)공정에 있어서의 코트제농도를 4중량%로하고, 또한 (3)공정의 고굴절율층 II를 형성하지않고, (4)공정을 실시하여, 저굴절율층을 형성시킨 이외는, 실시예 1과 마찬가지로해서 광학용필름을 제작했다. 이 광학용필름의 특성을 제 1표에 표시한다. 고굴절율층 I의 막두께: 115nm

**비교예 2**

실시예 1에 있어서, (2)공정을 실시하지않고, 또한 (3)공정에 있어서의 코트제농도를 4.5중량%로 바꾼이외는, 실시예 1과 마찬가지로해서 광학용필름을 제작했다. 이 광학용필름의 특성을 제 1표에 표시한다. 고굴절율 II의 막두께: 110nm

**비교예 3**

실시예 2(2)의 공정에 있어서, 코트제의 조제에 있어서, 자외선경화형아크릴계수지 「세이카빔EXF-01L(NS)」 100중량부 대신에 폴리에스테르수지용액(토요보세키(주)제품, 상품명 「바이트론 20SS」, 고형분농도 30중량%)330중량부를 사용하고, 또한 희석용매를 톨루엔과 메틸이소부틸케톤과의 중량비 1:1의 혼합용매로 바꾸는 동시에, 자외선을 조사하지않고 100℃로 1분간 가열처리해서 고굴절율층 I을 형성한 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 실시해서 광학용필름을 제작했다. 이 광학용필름의 특성을 제 1표에 표시한다.

고굴절율 I의 막두께: 90nm, 굴절율: 1.73

**[표 1]**

|       | 보통반사율(%) / 파장(nm) | 내찰상성 |
|-------|-------------------|------|
| 실시예 1 | 0.90/580          | ○    |
| 실시예 2 | 0.95/600          | ○    |
| 실시예 3 | 1.05/560          | ○    |
| 실시예 4 | 0.90/580          | ○    |
| 비교예 1 | 0.65/550          | ×    |
| 비교예 2 | 1.40/590          | ○    |
| 비교예 3 | 0.70/610          | ×    |

**발명의 효과**

본 발명의 광학용 필름은, 웨트프로세스법에 의해 제작된 것으로써, 반사방지성능 및 내찰상성에 뛰어난데다가, 제조코스트가 낮고, 예를들면 PDP, CRT, LCD등의 화상표시소자의 반사방지필름으로서 적당하게 사용된다.

**(5) 청구의 범위**

**청구항 1**

기재필름의 적어도 한쪽면에, (A)전리(電離)방사선에 의한 경화수지를 함유하는 두께2~20μm의 하드코트층, (B) 전리방사선에 의한 경화수지와 금속산화물을 함유하고, 굴절율이 1.70~1.95의 범위에 있는 두께30~120nm의 고굴절율층 I, (C) 전리방사선에 의한 경화수지와 금속산화물을 함유하고, 굴절율이 1.60~1.70의 범위에 있는 두께5~70nm의 고굴절율층 II, 및 (D) 살록산계 폴리머를 함유하고, 굴절율이 1.37~1.47의 범위에 있는 두께60~180nm의 저굴절율층을 순차로 적층한것을 특징으로하는 광학용필름.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

(A)층의 하드코트층이 엔티글레어(anti-glare)성하드코트층인 것을 특징으로하는 제 1항 기재의 광학용필름.

**청구항 3**

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

(B)층에 고굴절율층 I에 있어서의 금속산화물이 산화티탄 및/또는 주석도프산화인듐인 것을 특징으로하는 광학용필름.

**청구항 4**

제 1,2항 또는 제 3항에 있어서,

(C)층의 고굴절율층 II에 있어서의 금속산화물이 안티몬산화주석인것을 특징으로하는 광학용필름.

**청구항 5**

제 1항 내지 제 4항의 어느 한 항에 있어서, (D)층의 저굴절율층이 대전방지성능을 가진것을 특징으로하는 광학용필름.

**청구항 6**

제 1항 내지 제 5항의 어느 한 항에 있어서, 또, (D)층상에, (E)방오염(防汚)코트층을 형성해서 이루어지는 것을 특징으로하는 광학용필름.